

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2002-093419

(43)Date of publication of application : 29.03.2002

(51)Int.Cl.

H01M 4/60
H01G 9/058
H01G 9/22
H01G 9/00
H01M 4/02
H01M 10/36

(21)Application number : 2000-282309

(71)Applicant : NEC CORP

(22)Date of filing : 18.09.2000

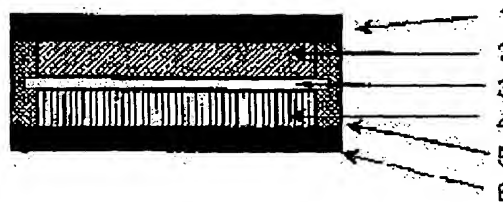
(72)Inventor : KUROSAKI MASAHIITO
NISHIYAMA TOSHIHIKO
KAMISUKE HIROYUKI
HARADA MANABU
NAKAGAWA YUJI
YOSHIDA SHINYA
SHINODA TOMOKI
MITANI KATSUYA

(54) SECONDARY BATTERY USING INDOLE-BASED COMPOUND AND CAPACITOR

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a battery and a capacitor with excellent high rate characteristic and cycle characteristic with enough electromotive force and capacity.

SOLUTION: This secondary battery contains as an electrode active material, a trimer compound obtained by bonding positions 2 and 3 of indole or indole derivatives, and proton is used as charge carrier of the trimer compound.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

22.10.2001

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision
of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2002-93419

(P 2 0 0 2 - 9 3 4 1 9 A)

(43) 公開日 平成14年3月29日 (2002. 3. 29)

(51) Int. Cl. ⁷	識別記号	F I	テーマコード (参考)
H01M 4/60		H01M 4/60	5H029
H01G 9/058		4/02	C 5H050
9/22		10/36	A
9/00		H01G 9/00	301 A
H01M 4/02		9/22	

審査請求 有 請求項の数10 O L (全7頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2000-282309 (P 2000-282309)

(22) 出願日 平成12年9月18日 (2000. 9. 18)

(71) 出願人 000004237

日本電気株式会社

東京都港区芝五丁目7番1号

(72) 発明者 黒崎 雅人

東京都港区芝五丁目7番1号 日本電気株式会社内

(72) 発明者 西山 利彦

東京都港区芝五丁目7番1号 日本電気株式会社内

(74) 代理人 100088328

弁理士 金田 暢之 (外2名)

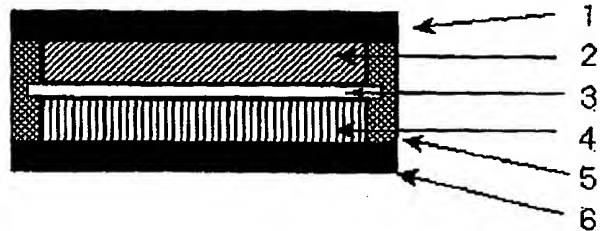
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 インドール系化合物を用いた二次電池及びキャパシタ

(57) 【要約】

【課題】 十分な起電力と容量を有しながら、ハイレート特性及びサイクル特性に優れた電池及びキャパシタを提供する。

【解決手段】 電極活物質として、インドール又はインドール誘導体の2位及び3位間で結合してなる三量体化合物を含有し、該三量体化合物の電荷キャリアとしてプロトンを用いる構成にする。



【特許請求の範囲】

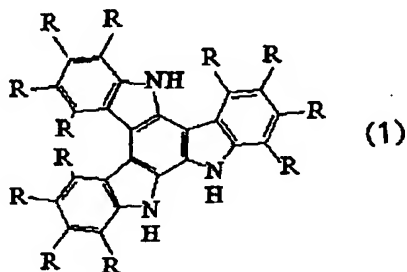
【請求項1】 電極活物質として、インドール又はインドール誘導体の2位及び3位間で結合してなる三量体化合物を含有し、該三量体化合物の電荷キャリアとしてプロトンを用いることを特徴とする二次電池。

【請求項2】 前記の三量体化合物の酸化還元反応に伴う電子授受において、該三量体化合物のプロトンの吸脱着のみが関与する請求項1記載の二次電池。

【請求項3】 前記の三量体化合物が、下記一般式

(1) で示される化合物である請求項1又は2記載の二次電池。

【化1】



(式中、Rはそれぞれ独立に、水素原子または任意の置換基を表す。)

【請求項4】 前記の三量体化合物を30～95質量%含有する電極を有する請求項1、2又は3記載の二次電池。

【請求項5】 電解液として、プロトン濃度を 10^{-3}mol/l ～ 18mol/l 含有する溶液を用いた請求項1～4のいずれか1項に記載の二次電池。

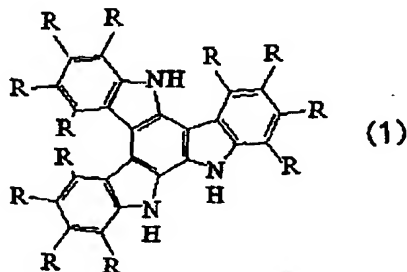
【請求項6】 電極活物質として、インドール又はインドール誘導体の2位及び3位間で結合してなる三量体化合物を含有し、該三量体化合物の電荷キャリアとしてプロトンを用いることを特徴とするキャパシタ。

【請求項7】 前記の三量体化合物の酸化還元反応に伴う電子授受において、該三量体化合物のプロトンの吸脱着のみが関与する請求項6記載のキャパシタ。

【請求項8】 前記の三量体化合物が、下記一般式

(1) で示される化合物である請求項6又は7記載のキャパシタ。

【化2】



(式中、Rはそれぞれ独立に、水素原子または任意の置換基を表す。)

【請求項9】 前記の三量体化合物を30～95質量%

含有する電極を有する請求項6、7又は8記載のキャパシタ。

【請求項10】 電解液として、プロトン濃度を 10^{-3}mol/l ～ 18mol/l 含有する溶液を用いた請求項6～9のいずれか1項に記載のキャパシタ。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、二次電池及びキャパシタに関し、より詳しくは、電極活物質にインドール系化合物を用い、電荷キャリアにプロトンを用いた二次電池及びキャパシタに関する。

【0002】

【従来の技術】 インドール系高分子は、電池の活物質として、起電力および容量の点で優れた材料として知られている。しかしながら、このようなインドール系高分子を活物質として用いた電池は、急速な充放電やサイクル特性の点で十分に満足できるものではなかった。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】 そこで本発明の目的は、十分な起電力と容量を有しながら、ハイレート特性およびサイクル特性に優れた電池及びキャパシタを提供することにある。

【0004】

【課題を解決するための手段】 本発明は、電極活物質として、インドール又はインドール誘導体の2位及び3位間で結合してなる三量体化合物を含有し、該三量体化合物の電荷キャリアとしてプロトンを用いることを特徴とする二次電池及びキャパシタに関する。

【0005】

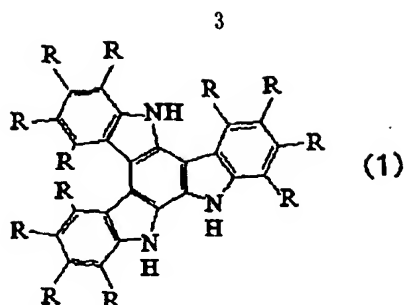
【発明の実施の形態】 以下、本発明の好適な実施の形態について説明する。

【0006】 本発明の二次電池またはキャパシタの一実施形態の断面構造を図1に示す。集電体1及び6上にそれぞれ形成された正極材料層2及び負極材料層4がセパレータ3を挟んで対向配置され、セパレータ3を介して正極材料層2及び負極材料層4が積層された積層体の両側面には絶縁ゴム等からなるガスケット5が設けられている。正極材料層2（正電極）及び負極材料層4（負電極）にはプロトン含有電解液を含浸させている。

【0007】 電極材料として用いられるインドール又はインドール誘導体の2位及び3位間で結合してなる三量体化合物（以下「インドール系三量体」という。）は、下記一般式(1)で表すことができる。

【0008】

【化3】

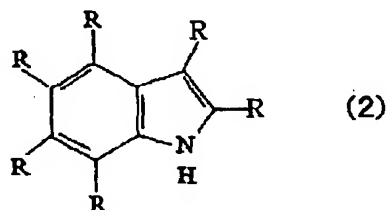


(式中、Rはそれぞれ独立に、水素原子または任意の置換基を表す。)

【0009】このインドール系三量体は、例えば下記一般式(2)で示されるインドール又はインドール誘導体(以下「インドール系単量体」という。)から、その置換基に応じて、電気化学的酸化、化学的酸化、縮合反応、置換反応等の公知の反応を利用した公知の電気化学的又は化学的手法によって調製することができる。通常、2位及び3位のRが水素原子であるインドール系単量体がインドール系三量体の調製に用いられる。

【0010】

【化4】



(式中、Rはそれぞれ独立に、水素原子、ハロゲン原子、ヒドロキシル基、カルボキシル基、スルホン基、硫酸基、ニトロ基、シアノ基、アルキル基、アリール基、アルコキシル基、アミノ基、アルキルチオ基、アリールチオ基を表す。)

【0011】本発明におけるインドール系三量体としては、例えば、一般式(1)で表され、式中のRがそれぞれ独立に、水素原子、ハロゲン原子、ヒドロキシル基、カルボキシル基、スルホン基、硫酸基、ニトロ基、シアノ基、アルキル基、アリール基、アルコキシル基、アミノ基、アルキルチオ基、アリールチオ基を表す化合物を挙げることができる。一般式(1)中に示される置換基Rは材料に用いたインドール系単量体に由来する。

【0012】一般式(1)、(2)中のRのハロゲン原子としては、フッ素、塩素、臭素、ヨウ素が挙げられる。また式中、Rのアルキル基としては、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、n-ブチル基、

4

s-ブチル基、イソブチル基、t-ブチル基、n-ペンチル基、n-ヘキシル基、n-ヘプチル基、n-オクチル基が挙げられる。また式中、Rのアルコキシル基は、-OXで表される基であり、Xとしては上記アルキル基を挙げることができる。また式中、Rのアリール基としては、フェニル基、ナフチル基、アントリル基、フィナントリル基等が挙げられる。また、式中、Rのアルキルチオ基のアルキル部分は上記のアルキル基を挙げることができる。また、式中、Rのアリールチオ基のアリール部分は上記のアリール基を挙げることができる。

【0013】電極には、導電性を確保するために必要に応じて導電補助材を添加する。導電補助材としては、結晶性カーボン、カーボンブラック、グラファイト等の導電材料が挙げられる。また、電極の成形性を維持したり、これらの材料を集電体上に固定するために、必要に応じてバインダーを添加してもよい。

【0014】電極の構成材料の混合比は所望の特性が得られる限り任意であるが、単位質量または単位容量当たりの効率を考慮すると、インドール系三量体が30~95質量%、導電補助材が5~50質量%、バインダーが0~20質量%の範囲が望ましい。

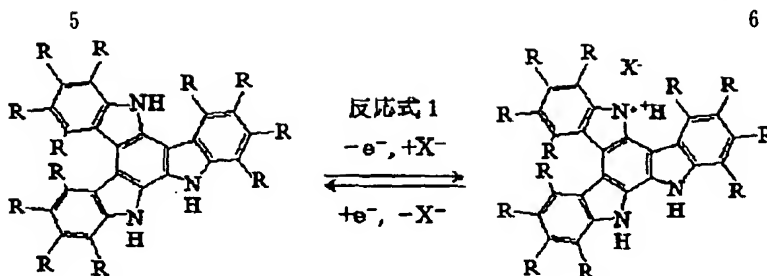
【0015】電解液としては、インドール系三量体の電荷キャリアとしてプロトンが用いられるように、プロトンを含む水溶液または非水溶液を用いることが好ましい。また、電解液のプロトン濃度は 10^{-3} mol/l~18mol/lであることが好ましい。また、電解液には、電気伝導性を向上させるため、あるいは諸特性の向上のため、塩あるいは界面活性剤を添加してもよい。

【0016】セパレータとしては、電気的絶縁性を持ち、イオン導電性を有する或いは付与し得るものであれば、ポリエチレンやテフロン等の多孔質フィルムが挙げられ電解液を含浸させて用いられる。または、このようなセパレータに代えて、ゲル電解質や固体電解質などの電解質を電極間に介在させてもよい。

【0017】本発明におけるインドール系三量体は、電気化学的又は化学的手法により、下記反応式1で表されるように、ドーピングされる。下記式中のXはドーパントイオンを示し、例えば硫酸イオン、ハロゲン化物イオン、過塩素酸イオン、トリフルオロ酢酸イオン等であるが、インドール系三量体にドーブし電気化学的活性を付与するものであれば、これらに限定されない。

【0018】

【化5】

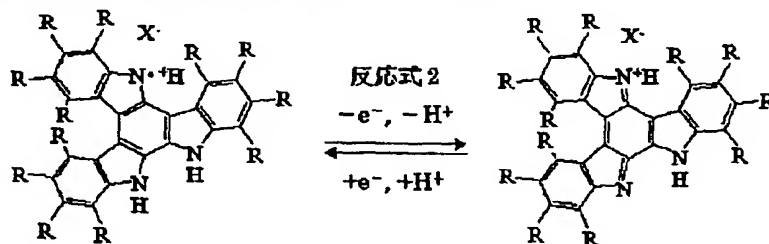


【0019】このようにドーピングされたインドール系三量体は、下記反応式2で表されるように、プロトンの吸脱着を伴う電気化学反応を起こす。すなわち、インドール系三量体の酸化還元反応に伴う電子授受において、インドール系三量体のプロトンの吸脱着のみが関与する。このような電気化学的反応を起こすインドール三量体を電極材料に用いた本発明の電池およびキャパシタ

は、電気化学反応時の移動物質がプロトンのみであるため、反応に伴う電極の体積変化が少なくサイクル特性に優れ、また、プロトンの移動度が高く反応が速いためハイレート特性に優れる、すなわち急速充放電特性に優れるといった効果を奏する。

【0020】

【化6】



【0021】

【実施例】以下、本発明の電池としての実施例を挙げてより詳細に説明するが、容量や充放電速度等を適宜設定することによりキャパシタとして好適な構成にすることもできる。

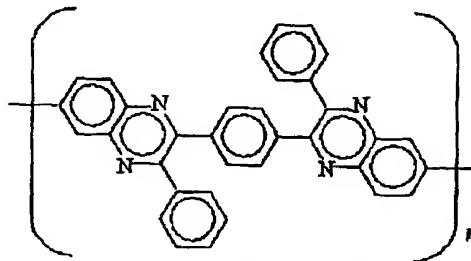
【0022】（実施例1）図1に示す前述の構造を持つ電池を常法により作製した。外装材としては、絶縁ゴムからなるガスケット5を設け、集電体1、6としては導電ゴムからなるものを用いた。セパレータとしては電解液を含浸させた多孔質フィルムからなるセパレータを用い、電解液には40%硫酸水溶液を用いた。

【0023】正極材料層2には、活物質として6-ニトロインドールの三量体からなるインドール系三量体を用い、導電補助材として気相成長カーボン繊維を用いた。

【0024】負極材料層4には、活物質として下記式で表されるキノキサリン系高分子を用い、導電補助材としてカーボンブラックを用いた。なお、正極にインドール系三量体を用いた場合、負極に用いる活物質としては、電気化学的に活性で可逆的な酸化還元反応を示すものであれば、これに限定されない。電極を構成する活物質と導電補助材の混合比は、正電極及び負電極のいずれにおいても、質量比で75:25（活物質：導電補助材）とした。

【0025】

【化7】



【0026】図2に正極材料層2の酸水溶液中でのサイクリックボルタモグラム（以下、「CV」と称する）を示す。反応域1（200～800mV vs. Ag/AgCl）では、反応式1で表されるドーパントイオンのドーブ・脱ドーブが起こり、これに伴う電流が観測される。反応域2（800～1200mV vs. Ag/AgCl）では、反応式2で表されるプロトンの吸脱着が起こる。

【0027】作製した電池の評価を行うため、充放電試験を行った。10mA/cm²で1.2Vまで定電流充電を行い、1～200mA/cm²の定電流で放電を行った。結果を図3に示す。放電容量は活物質の重量基準で表した。また、0.9Vまでの容量の一覧を表1に示す。

【0028】放電電流を1mA/cm²から200mA/cm²に上げると、放電容量は78mAh/gから62mAh/gに減少したが、減少率はわずか20%にとどまった。インドール系三量体を正極に用いた本実施例の電池はハイレート特性に優れた電池であった。

【0029】また、1.2Vまで充電、0.9Vまで放電（充放電電流は $10\text{mA}/\text{cm}^2$ の定電流）を繰り返すサイクル試験を行った。その結果、初期容量の80%の容量まで減少するサイクル数は31000であった。インドール系三量体を正極に用いた本実施例の電池はサイクル特性に優れた電池であった。

【0030】インドール三量体は、分子量分布を持つ高分子の活物質材料と異なり、分子量・分子サイズが一定であり、電極内で結晶構造あるいはそれに近い配置で存在することができる。そのため、反応イオン（プロトン）の移動経路が一直線に近く、移動度の低下が少ない。これに対して、高分子材料は電極内でアモルファス状態であり、ランダムに配列している高分子鎖によって反応イオンの移動経路は迂回を余儀なくされる。また、インドール系三量体を電極材料に用いた場合、表1に示すとおり、インドール系高分子を用いた場合に比べて電極の導電率が高くなり、電子の移動も容易である。このように、インドール系三量体を電極材料に用いると、イオン及び電子の移動が速くなり、反応速度が向上する。よって、ハイレート特性に優れた電池の作製が可能となる。

【0031】また、インドール系三量体は、その主骨格の全てにわたり共鳴構造を持った5員環や6員環から構成される。そのため、このような共鳴構造を主骨格に持たない電極材料に比べて、化学的安定性が高く、劣化も起こりにくい。さらに、インドール系三量体は、高分子材料に比べて分子量が低い有機溶剤への溶解度が高く、また、分子量が一定であるため溶解度などの化学的性質が単一であるため、精製が容易であるとともに、調製時に用いる酸化剤等に由来する金属元素等の不純物を容易に減らすことができる。よって、優れたサイクル特性を持つ電池の作製が可能となる。

【0032】（実施例2）正極材料層2に、活物質として5-シアノインドールの三量体からなるインドール系三量体を用いた以外は実施例1と同様な電池を作製した。

【0033】実施例1と同様にして充放電試験を行った。0.9Vまでの容量の一覧を表1に示す。放電電流を $1\text{mA}/\text{cm}^2$ から $200\text{mA}/\text{cm}^2$ に増加させると、放電容量は $86\text{mAh}/\text{g}$ から $72\text{mAh}/\text{g}$ に減少したが、その減少率はわずか16%にとどまった。

【0034】また、1.2Vまで充電、0.9Vまで放電（充放電電流は $10\text{mA}/\text{cm}^2$ の定電流）を繰り返すサイクル試験を行った。初期容量の80%の容量まで減少するサイクル数は25000サイクルであった。

【0035】同じインドール系単量体を原料とするインドール系高分子を用いた電池（比較例2）では、放電電流を $1\text{mA}/\text{cm}^2$ から $200\text{mA}/\text{cm}^2$ へ増加すると、25%の容量が減少したのに対して、本実施例ではわずか16%の減少にとどまった。また、サイクル特性

は本実施例では25000サイクルであり、比較例2に対して10000サイクルの向上が図れた。

【0036】（実施例3）電解液に、 $1\text{mol}/\text{l}$ のテトラフルオロボウ酸テトラエチルアンモニウムと $0.1\text{mol}/\text{l}$ のトリフルオロ酢酸を溶解したプロピレンカーボネート溶液（以下「PC溶液」と称する）を用いた以外は、実施例1と同様な電池を作製した。

【0037】作製した電池の評価を行うため、充放電試験を行った。 $10\text{mA}/\text{cm}^2$ で2.3Vまで定電流充電を行い、 $1\sim 200\text{mA}/\text{cm}^2$ の定電流で放電を行った。結果を図4に示す。また、0.5Vまでの容量の一覧を表1に示す。

【0038】放電電流を $1\text{mA}/\text{cm}^2$ から $200\text{mA}/\text{cm}^2$ に増加させると、容量は $70\text{mAh}/\text{g}$ から $39\text{mAh}/\text{g}$ に減少し、44%の容量減少が見られた。

【0039】また、2.3Vまで充電、0.5Vまで放電（充放電電流は $10\text{mA}/\text{cm}^2$ の定電流）を繰り返すサイクル試験を行った。その結果、初期容量の80%の容量まで減少するサイクル数は19000であった。

【0040】電解液にPC溶液を用い、同じインドール系単量体を原料とするインドール系高分子を用いた電池（比較例3）では、放電電流を $1\text{mA}/\text{cm}^2$ から $200\text{mA}/\text{cm}^2$ へ増加すると、73%の容量が減少したのに対して、本実施例では44%の減少にとどまった。また、サイクル特性は本実施例では19000サイクルであり、比較例3に対して7000サイクルの向上が図れた。

【0041】（比較例1）正極材料層2に活物質としてインドール系高分子であるポリ-6-ニトロインドールを用いた以外は、実施例1と同様な電池を作製した。

【0042】実施例1と同様にして充放電試験を行った。0.9Vまでの容量の一覧を表1に示す。放電電流を $1\text{mA}/\text{cm}^2$ から $200\text{mA}/\text{cm}^2$ に増加させると、放電容量は $77\text{mAh}/\text{g}$ から $44\text{mAh}/\text{g}$ に減少し、その減少率は43%であった。

【0043】また、実施例1と同様にしてサイクル試験を行ったところ、初期容量の80%の容量まで減少するサイクル数は24000であった。

【0044】（比較例2）正極材料層2に活物質としてインドール系高分子であるポリ-5-シアノインドールを用いた以外は実施例1と同様な電池を作製した。

【0045】実施例1と同様にして充放電試験を行った。0.9Vまでの容量の一覧を表1に示す。放電電流を $1\text{mA}/\text{cm}^2$ から $200\text{mA}/\text{cm}^2$ に増加させると、放電容量は $85\text{mAh}/\text{g}$ から $64\text{mAh}/\text{g}$ に減少し、その減少率は25%であった。

【0046】また、実施例1と同様にしてサイクル試験を行ったところ、初期容量の80%の容量まで減少するサイクル数は15000であった。

【0047】（比較例3）正極材料層2に活物質として

インドール系高分子であるポリ-6-ニトロインドールを用い、電解液に1mol/lのテトラフルオロホウ酸テトラエチルアンモニウムと0.1mol/lのトリフルオロ酢酸を溶解したPC溶液を用いた以外は、実施例1と同様な電池を作製した。

【0048】実施例1と同様にして充放電試験を行った。0.9Vまでの容量の一覧を表1に示す。1mA/cm²から200mA/cm²に放電電流を増加させる

	電極 導電率 (S/cm)	電解液	電圧 (V)	容量 (mAh/g)				サイクル 性 (cycle)
				充放電電流 密度 1 mA/cm ²	充放電電流 密度 10 mA/cm ²	充放電電流 密度 100 mA/cm ²	充放電電流 密度 200 mA/cm ²	
実施例 1	4.2	水溶液	1.2	78	76	68	62	31000
2	5.2	水溶液	1.3	86	84	79	72	25000
3	4.2	PC溶液	2.2	70	68	60	39	19000
比較例 1	2.7	水溶液	1.2	77	74	63	44	24000
2	3.5	水溶液	1.3	85	84	77	64	15000
3	2.7	PC溶液	2.2	67	63	52	18	12000

【0051】

【発明の効果】本発明によれば、十分な起電力と容量を有しながら、ハイレート特性及びサイクル特性に優れた電池及びキャパシタを提供することができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の電池およびキャパシタの一実施形態の概略断面図である。

【図2】実施例1及び比較例1の電池の正極のサイクリックボルタモグラムである。

【図3】実施例1の電池の充放電試験結果（放電曲線）を示すグラフである。

【図4】実施例3の電池の充放電試験結果（放電曲線）

と、放電容量が67mAh/gから18mAh/gへ減少し、その減少率は73%であった。

【0049】また、実施例1と同様にしてサイクル試験を行ったところ、初期容量の80%の容量まで減少するサイクル数は12000であった。

【0050】

【表1】

を示すグラフである。

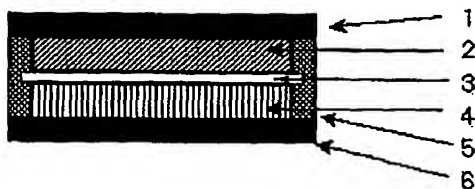
【図5】比較例1の電池の充放電試験結果（放電曲線）を示すグラフである。

【図6】比較例3の電池の充放電試験結果（放電曲線）を示すグラフである。

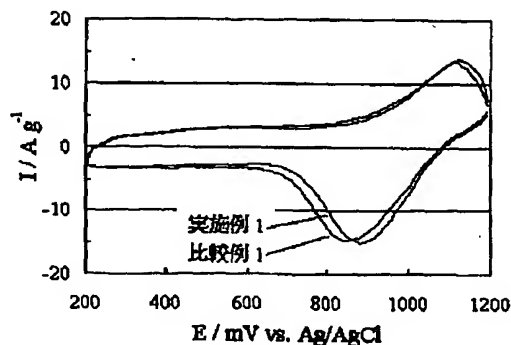
【符号の説明】

- 1 正極集電体
- 2 正極材料層（正電極）
- 3 セパレータ
- 4 負極材料層（負電極）
- 5 ガスケット
- 6 負極集電体

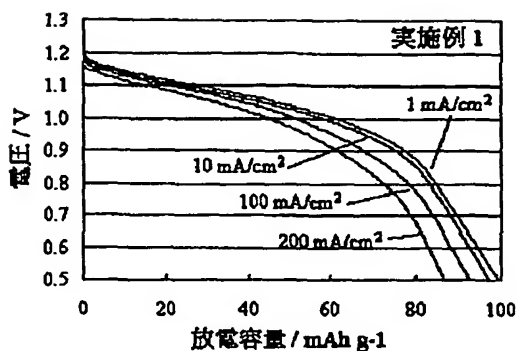
【図1】



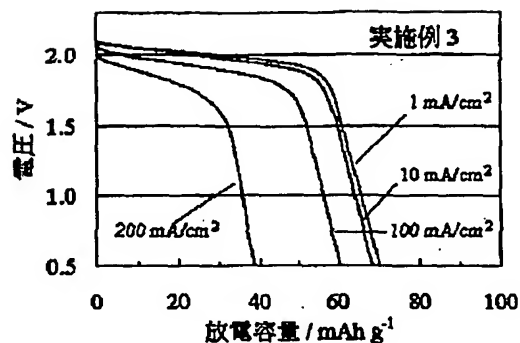
【図2】



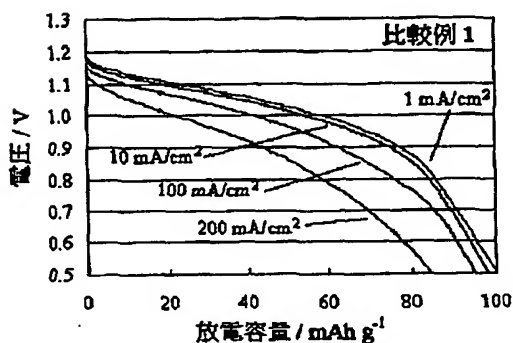
【図3】



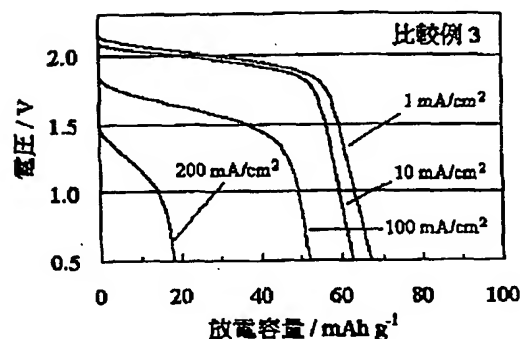
【図4】



【図5】



【図6】



フロントページの続き

(51) Int. Cl. 7

識別記号

F I

テマコード (参考)

10/36

- (72)発明者 紙透 浩幸
東京都港区芝五丁目7番1号 日本電気株式会社内
- (72)発明者 原田 学
東京都港区芝五丁目7番1号 日本電気株式会社内
- (72)発明者 中川 裕二
東京都港区芝五丁目7番1号 日本電気株式会社内
- (72)発明者 吉田 真也
東京都港区芝五丁目7番1号 日本電気株式会社内
- (72)発明者 信田 知希
東京都港区芝五丁目7番1号 日本電気株式会社内

- (72)発明者 三谷 勝哉
東京都港区芝五丁目7番1号 日本電気株式会社内
- Fターム(参考) 5H029 AJ04 AJ05 AK16 AL16 AM03
AM05 AM07 HJ01 HJ02 HJ10
5H050 AA02 AA07 AA08 BA08 CA20
CA21 CB20 EA10 HA01 HA02
HA10